

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09064052  
PUBLICATION DATE : 07-03-97

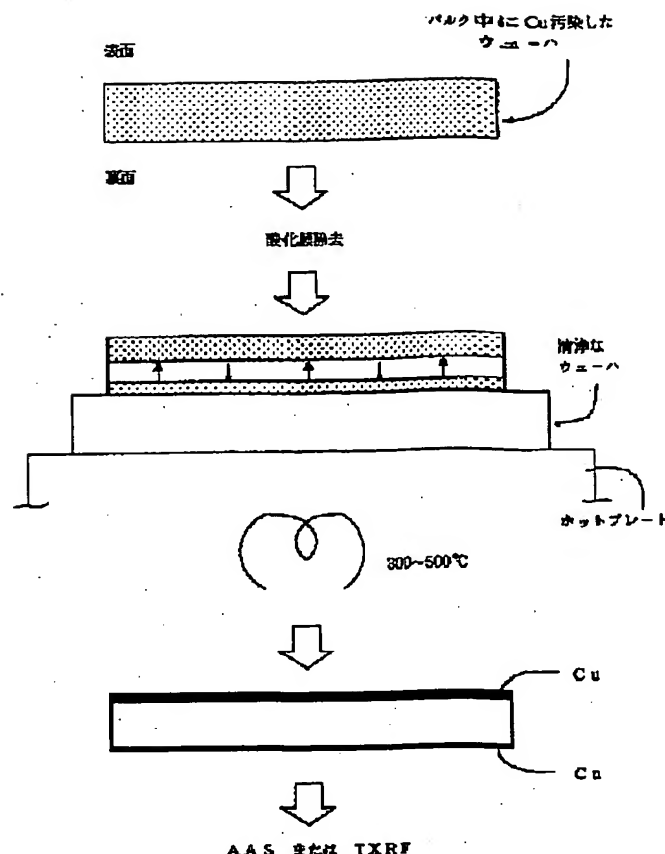
APPLICATION DATE : 28-08-95  
APPLICATION NUMBER : 07243575

APPLICANT : MITSUBISHI MATERIALS CORP;

INVENTOR : EMU BII SHIYABANII;

INT.CL. : H01L 21/322 H01L 21/304 H01L 21/324

TITLE : SILICON WAFER AND MANUFACTURE THEREOF



**ABSTRACT :** PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method capable of gettering Cu from a silicon wafer contaminated with Cu by enhancing the electric characteristics (oxide film withstand voltage) and crystal characteristics of the wafer that the Cu concentration on the surface and/or in bulk is reduced.

**SOLUTION:** The surface of a silicon wafer contaminated with Cu in a bulk is cleaned with HF solution, and a surface oxide film is removed. This wafer is mounted on a clean silicon wafer, and heated by a hot plate. In the case of P type, it is heated at 500°C for 15min in the atmosphere. As a result, 80% or more of the Cu in the bulk is moved to the wafer surface side. HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liquid is dropped on the wafer surface, the Cu is recovered, and analyzed by TXRF and AAS. When the Cu of the rear surface side is recovered and analyzed, the total amount of the Cu in the bulk can be measured. In this manner, the surface and the Cu concentration in the bulk can be reduced. Electric characteristics and crystal characteristics can be enhanced.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-64052

(43) 公開日 平成9年(1997)3月7日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/322			H 0 1 L 21/322	Z
21/304	3 4 1		21/304	3 4 1 M
21/324			21/324	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-243575

(22) 出願日 平成7年(1995)8月28日

(71) 出願人 000228925

三菱マテリアルシリコン株式会社

東京都千代田区大手町一丁目 5 番 1 号

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目 5 番 1 号

(72) 発明者 吉見 年弘

東京都千代田区大手町1丁目 5 番 1 号 三

菱マテリアルシリコン株式会社内

(72) 発明者 エム・ビー・シャバニー

東京都千代田区大手町1丁目 5 番 1 号 三

菱マテリアルシリコン株式会社内

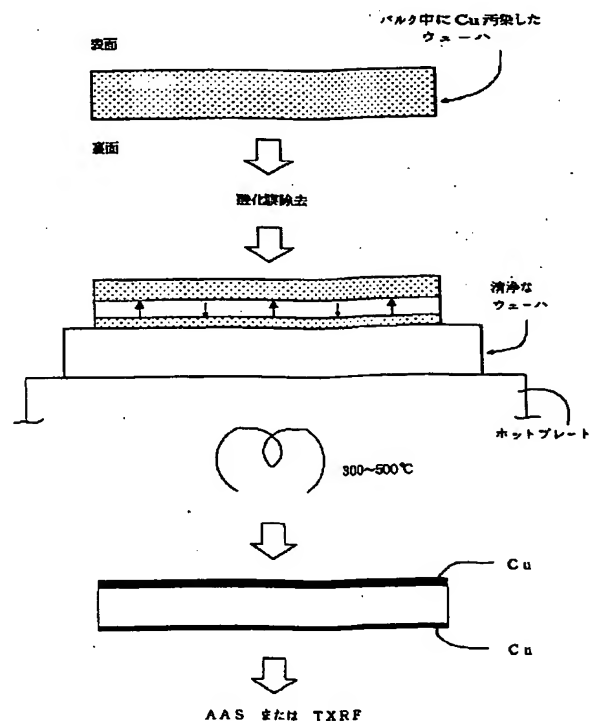
(74) 代理人 弁理士 安倍 逸郎

(54) 【発明の名称】 シリコンウェーハおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 表面および/またはバルク中のCu濃度を低減したシリコンウェーハを得る。シリコンウェーハの電気特性(酸化膜耐圧等)・結晶特性を高める。Cu汚染されたウェーハからCuをゲッタリング可能な方法を提供する。

【解決手段】 バルク中にCu汚染の生じたシリコンウェーハ表面をHF溶液で洗浄し、表面酸化膜を除去する。このウェーハを、清浄なシリコンウェーハ上に載せてホットプレートで加熱する。Pタイプの場合、大気中で500℃・15分間加熱する。この結果、バルク中のCuの80%以上がウェーハ表面側に移動する。ウェーハ表面にHF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>液を滴下してCuを回収し、TXRF、AASで分析する。裏面側のCuも併せて回収・分析すれば、バルク中のCuの総量を測定できる。このように表面およびバルク中のCu濃度を低減できる。電気特性・結晶特性を高めることができる。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンウェーハを600℃以下で熱処理した後、その表面を洗浄したシリコンウェーハ。

【請求項2】 上記シリコンウェーハ表面のCu濃度は $1 \times 10^9$ 個/cm<sup>2</sup>以下である請求項1に記載のシリコンウェーハ。

【請求項3】 シリコンウェーハを600℃以下の温度で熱処理する工程と、その後シリコンウェーハ表面を洗浄する工程と、を備えたシリコンウェーハの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明はシリコンウェーハおよびその製造方法、詳しくはシリコンウェーハのバルク中および表面のCu（銅）の濃度をコントロールしたシリコンウェーハおよびこのシリコンウェーハの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】シリコンウェーハにあって、汚染の機会が多く、かつ、濃度が高い不純物としてCuがある。Cuは結晶中の濃度が極微量であっても、その結晶の電気特性や結晶特性を左右する。このシリコンウェーハのCu汚染は、例えば研磨工程（ウェーハ内部への汚染）、洗浄工程（ウェーハ表面の汚染）、あるいは熱処理炉工程（ウェーハ全体への汚染）等で生じる。Cuは他の重金属に比較して拡散速度が速いからである。そして、バルク中に拡散したCuは洗浄では除去することができず、表面に付着したCuも除去しづらいのが現状である。そこで、このCuをウェーハ表面およびバルク中から除去することが重要であり、各種の方策（例えばBSDによるゲッターリング）が講じられている。

【0003】ところで、このシリコンウェーハ表面のCu濃度の測定・分析としては、従来よりAAS分析またはSIMSによることが知られていた。そして、これらの方法によれば、ウェーハ表面のCu濃度は $10^{16}$ /cm<sup>3</sup>程度であった。すなわち、これより低濃度のCuを有するシリコンウェーハは知られていなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来のシリコンウェーハにあっては、Cuの汚染濃度が高いため、その電気特性・結晶特性に悪影響を与えているという課題があった。

【0005】そこで、発明者は、Cu汚染について鋭意研究の結果、以下の知見を得た。すなわち、①シリコンウェーハのバルク中のCuは600℃以下（例えば室温）であってもそのウェーハ表面に拡散し、ゲッターリングされる。そして、②拡散により表面に析出してきたCuはHF溶液等の洗浄液により容易に除去することができる。この2点の知見を得て、発明者は以下の発明をなしたものである。

## 【0006】

【発明の目的】そこで、この発明は、シリコンウェーハ表面および/またはバルク中のCu濃度を低減したシリコンウェーハを得ることを、その目的としている。また、その電気特性（酸化膜耐圧等）・結晶特性の高められたシリコンウェーハを得ることを、その目的としている。また、Cu汚染されたシリコンウェーハからCuをゲッターリング可能なシリコンウェーハの製造方法を提供することを、その目的としている。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、シリコンウェーハを600℃以下で熱処理した後、その表面を洗浄したシリコンウェーハである。

【0008】請求項2に記載の発明は、上記シリコンウェーハ表面のCu濃度は $1 \times 10^9$ 個/cm<sup>2</sup>以下である請求項1に記載のシリコンウェーハである。

【0009】請求項3に記載した発明は、シリコンウェーハを600℃以下の温度で熱処理する工程と、この後シリコンウェーハ表面を洗浄する工程と、を備えたシリコンウェーハの製造方法である。ウェーハ表面の洗浄は、例えばHF溶液・HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液・HCl溶液・HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液・HCl/HF溶液・SCl溶液・H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液等を用いることができる。

## 【0010】

【作用】この発明に係るシリコンウェーハでは、表面およびバルク中のCu濃度を低減することができる。また、このようにCu濃度を低減したシリコンウェーハにあっては、その電気特性・結晶特性を高めることができる。また、熱処理およびフッ酸溶液等の洗浄液処理により製造したシリコンウェーハでは、そのウェーハ表面のCuだけでなくバルク中のCuをも除去することができ、上記電気特性・結晶特性をさらに高めることができる。

## 【0011】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施例を図面を参照して説明する。図1は、この発明の一実施例に係るシリコンウェーハのCu汚染の分析方法を示す工程図である。図2は、この方法によるシリコンウェーハ表面でのCuの回収率を示している。図3は、この発明の一実施例に係るCuフリーのシリコンウェーハの製造方法を示すフローチャートである。

【0012】図1に示すように、バルク中にCu汚染の生じたシリコンウェーハで表面に酸化膜を有する場合、まず、所定のHF溶液（20%～50%、10分間の浸漬）で洗浄してこの表面酸化膜（SiO<sub>2</sub>）を除去する。次に、このシリコンウェーハを、その鏡面側を上にして、清浄なシリコンウェーハ上に載置する。この清浄なシリコンウェーハはホットプレート（表面はセラミックス製）上に載置されている。

【0013】このシリコンウェーハがPタイプの場合、大気中で500℃・15分間の加熱を行う。Nタイプの

場合、500℃で2時間の加熱を行う。この環境はウェーハを汚染しないクリーンルームで行う。なお、ホットプレートに代えて熱処理炉でシリコンウェーハを加熱してもよい。この場合、大気中、 $N_2/O_2$ 、または、 $Ar/O_2$ 雰囲気中で加熱するものとする。

【0014】この熱処理後、バルク中のほとんどのCuは表裏面側へそれぞれ移動する。特に、80%以上のCuがウェーハ表面側に移動する。このCuは、表面側はそのままTXRFで分析可能である。また、ウェーハ表面にHF(2%)またはHF(2%)/ $H_2O_2$ (2%)混合溶液を滴下(100~200 $\mu$ l)して全面に沿って動かす。そして、このようにして回収液でCuをウェーハ表面から回収すれば、回収後TXRF、AASで容易に分析が可能である。また、裏面側のCuも併せて回収して分析すれば、シリコンウェーハ中のCuの総量を測定することができる。なお、ウェーハ表面の洗浄・回収では、上記HF溶液・HF/ $H_2O_2$ 溶液に代えて、HCl溶液・HCl/ $H_2O_2$ 溶液・HCl/HF溶液・SCl溶液・ $H_2SO_4$ / $H_2O_2$ 溶液等を用いることができる。

【0015】図2に、ウェーハ表面に付着したCuの各種回収液による回収率を示す。この図に示すように、上記熱処理により、ウェーハ表面からのCuの回収率は飛躍的に高められる。2%HF溶液でのウェーハ表面からの回収の場合も、HF(2%)/ $H_2O_2$ (2%)溶液での回収の場合もいずれもCuの回収率は、未処理の場合に比較して大幅に高められる。

【0016】図3には、Cu汚染を除去した清浄なシリコンウェーハの製造方法を示している。この図にも示すように、まず、酸化膜を除去し、低温(50℃・15分)で加熱する。そして、例えばSC1洗浄によりウェーハ表面を洗浄する。

【0017】下表には、再結合ライフタイムを示している。これは、この発明に係るシリコンウェーハについての電気特性の改善結果を示すためのものである。この表に示すように、熱処理によりシリコンウェーハのライフタイム( $\tau_R$ )は改善されている。ライフタイム測定は例えば反射マイクロ波法等の公知の方法で行っている。

【0018】

【表】

初期汚染濃度(atoms/cm <sup>3</sup> )	処理前( $\mu$ sec)	処理後( $\mu$ sec)
P型シリコンウェーハ( $3\gamma 10^{13}$ )	30	300
N型 "	30	300
Ref. P, N( $\leq 1.6\gamma 10^{10}$ )	300	

【0019】

【発明の効果】この発明では、シリコンウェーハ表面およびバルク中のCu濃度を低減することができる。また、シリコンウェーハの電気特性(酸化膜耐圧等)・結晶特性を高めることができる。また、Cu汚染されたシリコンウェーハからCuをゲッタリングすることができる。Cu汚染の少ないシリコンウェーハを製造することができる。

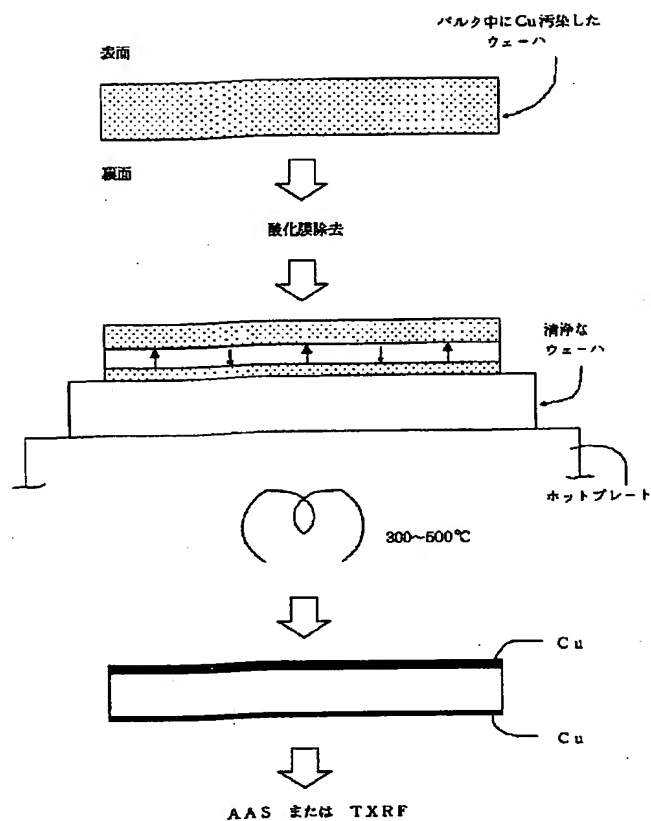
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施例に係るシリコンウェーハのCu濃度の分析方法を示す工程図である。

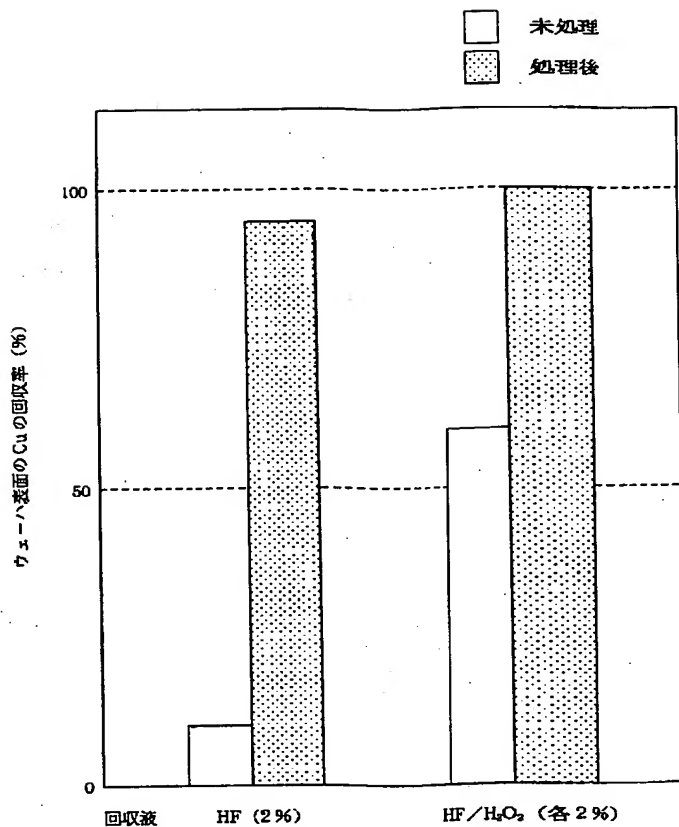
【図2】この発明の一実施例に係るCuの回収率の向上結果を示すグラフである。

【図3】この発明の一実施例に係るシリコンウェーハの製造方法を示すフローチャートである。

【図1】

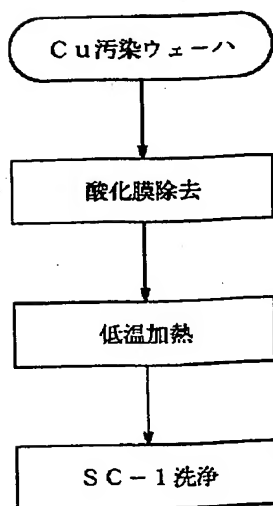


【図2】



本法による Si 表面の Cu の回収率の向上  
(Cu :  $10^{14}$  atoms/cm<sup>2</sup> 汚染)

【図3】



BEST AVAILABLE COPY

## 【手続補正書】

【提出日】平成7年10月3日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0017】下表には、再結合ライフタイムを示している。これは、この発明に係るシリコンウェーハについての電気特性の改善結果を示すためのものである。この表に示すように、熱処理によりシリコンウェーハのライフタイム( $\tau_R$ )は改善されている。ライフタイム測定

は、例えば反射マイクロ波法等の公知の方法で行っている。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0018】

【表】

初期汚染濃度 (atoms/cm <sup>3</sup> )	処理前 ( $\mu$ sec)	処理後 ( $\mu$ sec)
P 型シリコンウェーハ ( $3 \times 10^{13}$ )	30	300
N 型                    "	30	300
Ref.    P, N ( $\leq 1.6 \times 10^{10}$ )	300	

BEST AVAILABLE COPY